

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-325330

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

C08F 36/06
C08F 36/06
C08F 2/38
C08F 4/52
C08F 4/642

(21)Application number : 07-336221

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : ASAI MANABU
SUZUKI FUMITOSHI
MATSUDA TERUHIKO

(30)Priority

Priority number : 06321777 Priority date : 30.11.1994 Priority country : JP

(54) NEW CIS-1,4-POLYBUTADIENE RUBBER, ITS PRODUCTION AND RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject rubber by using a catalyst containing a fixed amount of water, excellent in processability, wear resistance, impact resilience, heat generation and strength characteristics, useful as a rubber product of an automobile part.

CONSTITUTION: This rubber has 100,000-1,000,000 weight-average molecular weight(Mw) measured by gel permeation chromatography, the ratio (Mw/Mn) of the weight-average molecular weight to a number-average molecular weight (Mn) of ≤ 2.5 and the ratio of (Rz/Mz) of (z) average square rotation radius (Rz) to (z) average absolute molecular weight (Mz) of $\geq 50 \times 10^{-12}$ m.mol.kg⁻¹. The rubber is obtained by polymerizing (E) 1,3-butadiene by using a catalyst composed of (A) a halogen-containing organoaluminum compound, (B) a transition metal compound and water in the presence of (C) a molecular weight modifier and (D) an orthoester. The amount of water used is ≥ 0.1 mol based on 1 mol of the component A, that of the component C is 1-30 millimol based on 1 mol of the component E and that of the component D is 0.005-0.5 millimol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325330

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 36/06	MPB	9166-4 J	C 0 8 F 36/06	MPB
	MPR	9166-4 J		MPR
2/38	MCM		2/38	MCM
4/52	MFC		4/52	MFC
4/642	MFG		4/642	MFG

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-336221	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月30日	(72) 発明者	浅井 学 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平6-321777	(72) 発明者	鈴木 文敏 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32) 優先日	平6(1994)11月30日	(72) 発明者	松田 照彦 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン 株式会社徳山工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 新規なシス-1, 4-ポリブタジエンゴム、その製造方法及びゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性、反発弾性、発熱性、強度特性および加工性に優れたシス1, 4-ポリブタジエンゴム、その製造方法および該ゴムを含んだゴム組成物を提供する。

【解決手段】 シス1, 4-結合が60%以上のゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量 (Mw) が10万~100万で、該重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.5以下、且つZ平均平均二乗回転半径 (Rz) とZ平均絶対分子量 (Mz) の比 (Rz/Mz) が $5.0 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上であるシス1, 4-ポリブタジエンゴムを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) が 10 万～100 万で、該重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.5 以下、且つ Z 平均平均二乗回転半径 (R_z) と Z 平均絶対分子量 (M_z) の比 (R_z/M_z) が $50 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上であるシスー 1, 4-ポリブタジエンゴム。

【請求項 2】 不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水からなる触媒を用いて、分子量調節剤およびオルトエステルの存在下に 1, 3-ブタジエンを重合するに際し、水をハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で 0.1 以上、1, 3-ブタジエン 1 モル当り分子量調節剤を 1～30 ミリモル、オルトエステルを 0.005～0.5 ミリモルの範囲で使用することを特徴とするシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 3】 ゴム成分として請求項 1 記載のシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを少なくとも 10 重量% 含有してなるゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、未加硫ゴムのロール巻き付き性、押し出し加工性、加硫ゴムの耐摩耗性、反発弾性、発熱特性および強度特性が改善されたシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムおよびその製造方法、並びに該シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを含むゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムは、耐摩耗性、高反発弾性、低発熱性等の特徴を活かしてタイヤの様々な部位、例えばトレッド部、サイドウォール部などに用いられてきたが、引張強度やロール巻き付き性、押し出し加工性などの加工性に課題が残されている。これまでに、シスー 1, 4-ポリブタジエンの改良手段として様々なものが考案されて来ているが、未だシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムの優れた特性を損なわずに強度特性や加工性を改良する方法は見いだされていない。

【0003】 例えば、特開昭 56-36532 号公報には、シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムに粘度平均分子量が 20,000～140,000 の低分子量ポリブタジエンを添加し配合物に粘着性を付与し加工性を改良する方法が開示されているが、この方法では低分子量ポリブタジエンを多量に使用する為に耐摩耗性、反発弾性、発熱性、引張特性などが低下し好ましくない。また、特開平 5-9228 号公報では、ニッケル化合物/ハロゲン化ホウ素/アルミニウム化合物/アルコールから成る触媒を用いて分子量分布 (M_w/M_n) を 3.0～3.5 と小さくし、押し出し加工性を改良する方法が開示さ

れているが、この方法では、押し出し加工時における押し出し長さやダイスウエルなどの加工性等がまだ充分でなく、また引張強度や耐摩耗性が充分でない。さらに、特開平 5-194658 号公報では、シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムにシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンゴムを分散し、分子量分布 (M_w/M_n) を 2.6～3.0 且つトルエン溶液粘度 (SV) とムーニー粘度 (ML) とを $3 \times ML - 30 < SV < 3 \times ML + 30$ の関係にすることで、押し出し加工性、耐摩耗性、強度特性を改良する方法が開示されているが、この方法では反発弾性、発熱性などの特性が充分でない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、かかる状況に鑑み鋭意研究を重ねた結果、分子量分布が狭く、且つ分岐度が非常に小さいシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを用いると、ロール巻き付き性や押し出し加工性等の加工性が改善され、且つ耐摩耗性、反発弾性、発熱性および強度特性などの特性が更に改善されること、また、分子量分布が狭く且つ分岐度の小さいシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムは、所定量の水を含有した触媒を用い、所定量の分子量調節剤およびオルトエステル存在下に 1, 3-ブタジエンを重合することで製造できること、さらに該シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを天然ゴムなどの他のジエン系ゴムとブレンドすることでロール巻き付き性および押し出し加工性が格段に改良され、且つ耐摩耗性、反発弾性、発熱性および強度特性が高度にバランスされたゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) が 10 万～100 万で、該重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.5 以下、且つ Z 平均平均二乗回転半径 (R_z) と Z 平均分子量 (M_z) の比 (R_z/M_z) が $50 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上であるシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムが提供される。本発明によれば、また、不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水からなる触媒を用いて、分子量調節剤およびオルトエステルの存在下に 1, 3-ブタジエンを重合するに際し、水をハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で 0.1 倍以上で、1, 3-ブタジエン 1 モル当り分子量調節剤を 1～30 ミリモル、オルトエステルを 0.005～0.5 ミリモルの範囲で使用することを特徴とするシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムの製造方法が提供される。本発明によれば、さらに、ゴム成分として上記シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを少なくとも 10 重量% 含有してなるゴム組成物が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

シスー1, 4-ポリブタジエンゴム

本発明のシスー1, 4-ポリブタジエンゴムは、シスー1, 4-ブタジエン結合が主成分のポリブタジエンゴムで、通常シスー1, 4-結合量が全結合ブタジエン量の60%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは95%以上である。シスー1, 4-結合量が過度に少ないと、引張強度や反発弾性等に劣り好ましくない。残部のミクロ構造（トランスー1, 4-ブタジエン結合量および1, 2-ビニルブタジエン結合量）は、特に制限されない。

【0007】シスー1, 4-ポリブタジエンゴムの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、10万～100万、好ましくは20万～80万、より好ましくは30万～60万の範囲である。重量平均分子量が、過度に小さいと引張強度、耐摩耗性が充分でなく、逆に、過度に大きいと配合物のムーニー粘度が高く加工性に劣り、いずれも好ましくない。

【0008】シスー1, 4-ポリブタジエンゴムの分子量分布は、上記測定される重量平均分子量（Mw）と同条件で測定される数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で、2.5以下、好ましくは1.5～2.4、さらに好ましくは1.8～2.3の範囲である。分子量分布が、過度に大きいと押し出し加工時のダイススウェルが大きく、また耐摩耗性、反発弾性等の加硫物性にも劣り好ましくない。

【0009】シスー1, 4-ポリブタジエンゴムの分岐度は、昭光通商株式会社発行「多角度光散乱検出器DAWNご説明資料（発行日；1992年7月）」に基づき、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーと多角度レーザー光散乱検出装置（以下、GPC-MALLS法と略記。）によって測定される各フラクションの平均二乗回転半径（Ri）および絶対分子量（Mi）を、下記一般式（1）及び（2）に従ってZ平均平均二乗回転半径（Rz）とZ平均絶対分子量（Mz）に算出した比（Rz/Mz）で、 $5.0 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上、好ましくは $5.5 \times 10^{-12} \sim 2.00 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、更に好ましくは $6.0 \times 10^{-12} \sim 1.00 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の範囲である。Rz/Mz値が、過度に小さいとロール巻き付き性や発熱性などに劣り好ましくない。

$$R_z = \sum (C_i M_i R_i) / \sum (C_i M_i) \quad (1)$$

$$M_z = \sum (C_i M_i^2) / \sum (C_i M_i) \quad (2)$$

（式中、Ciは各フラクション濃度を示す。）

【0010】ポリマーの分岐度は、Rz/Mz値が大きい程小さく、Rz/Mz値が小さい程大きくなる。本発明のRz/Mz値が $5.0 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上と大きいポリマーは、非常に分岐度の小さいポリマーである。

【0011】ポリマーの分岐の度合を見る指標は、他に溶液粘度（SV）/ムーニー粘度（ML）の比が用いられるが、この方法では濃厚溶液を用いるのでポリマーの分子量や分子量分布に起因する分子間の相互作用が関与してしまい、真に分岐度を示しているとは言えない。本発明で規定するRz/Mz値は、上記GPC-MALLS法が希薄溶液で測定され、且つ絶対分子量当りの平均二乗回転半径の比を比べるので、SV/ML値より他の相互因子に影響されず、ポリマー分岐度の差異を比べることができる。

【0012】かかる分岐度が小さく（Rz/Mz値が大きく）、且つ分子量分布（Mw/Mn）が小さい本発明のシスー1, 4-ポリブタジエンゴムは、不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水からなる重合触媒を用いて、分子量調節剤およびオルトエステルの存在下に1, 3-ブタジエンを重合するに際し、水をハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で0.1以上、1, 3-ブタジエン1モル当り分子量調節剤を1～30ミリモルおよびオルトエステルを0.005～0.5ミリモルの範囲で使用するによって製造されるが、この方法に限定されるものではない。

【0013】ハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、例えば、一般式 $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ （式中、Rはアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、Xはハロゲン原子、nは1または2を示す。）で表されるものを用いることができる。式中のRは、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基を示し、好ましくはアルキル基である。Rの炭素数は、特に限定はないが、通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5の範囲である。Xのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子などで、より好ましくは塩素原子である。

【0014】好ましいハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、例えば、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、ジシクロアルキルアルミニウムモノハライド化合物、ジアリールアルミニウムモノハライド化合物、アルキルアルミニウムジハライド化合物、シクロアルキルアルミニウムジハライド化合物、アリールアルミニウムジハライド化合物などが挙げられる。これらの中でも、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、アルキルアルミニウムジハライド化合物などが好ましく、ジアルキルアルミニウムモノクロライド化合物、アルキルアルミニウムモノクロライド化合物が特に好ましい。

【0015】具体的には、例えば、ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミ

ニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノフルオライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド化合物；ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライドなどのジシクロアルキルアルミニウムハライド化合物；ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどのジアリールアルミニウムモノハライド化合物；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、*n*-プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、*n*-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、*n*-ヘキシルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジフルオライド、エチルアルミニウムジプロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド化合物；シクロヘキシルアルミニウムジクロライドなどのシクロアルキルアルミニウムジハライド化合物；フェニルアルミニウムジクロライドなどのアリールアルミニウムジハライド化合物；などが挙げられる。これらの中でも、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-*n*-プロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、*n*-プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、*n*-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどが特に好ましい。

【0016】これらのハロゲン含有有機アルミニウム化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の使用量は、1、3-ブタジエン1モル当たり通常0.01~10ミリモル、好ましくは0.1~5ミリモル、さらに好ましくは0.5~2ミリモルの範囲である。

【0017】遷移金属化合物としては、遷移金属を有し、且つ重合溶媒に可溶であれば特に制限されないが、通常、遷移金属の塩化合物が用いられる。遷移金属は、不完全なdまたはf亜殻を持つ金属元素またはそのような亜殻を持つ陽イオンを生ずる金属元素として定義され、通常、IUPAC無機化学命名法改訂版(1989年)による周期表第3~11族の元素が挙げられる。具体的には、例えば、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ランタン、ネオジウムなどが挙げられ、好ましくは鉄、コバルト、ニッケルで、特に好ましくはコバルトである。塩化合物としては、例えば、有機酸塩、有機錯体塩などが挙げられるが、好ましくは有機酸塩である。有機酸塩や有機錯体塩の炭素数は、格別限定はないが、通常1~30、好ましくは2~25、より好ましくは3~20の範囲である。有機酸塩としては、例えば、ヘキサン酸、オクテン酸、

ステアリン酸、ナフテン酸、安息香酸などのモノカルボン酸塩が挙げられる。有機錯体塩としては、例えば、 β -ジケトン錯体塩、ピリジン錯体塩、ホスフィン錯体塩、オキシム錯体塩などが挙げられる。

【0018】好ましい遷移金属化合物としては、例えば、ヘキサン酸鉄、オクテン酸鉄、ステアリン酸鉄、アセチルアセトン鉄、ナフテン酸鉄、安息香酸鉄などの鉄有機酸塩；酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、酪酸コバルト、ヘキサン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ラウリル酸コバルト、ステアリン酸コバルト、イソステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルトなどのコバルト有機酸塩；ヘキサン酸ニッケル、オクテン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、安息香酸ニッケルなどのニッケル有機酸塩；アセチルアセトコバルトなどのコバルト β -ジケトン錯体塩；アセチルアセトニッケルなどのニッケル β -ジケトン錯体塩；塩化コバルトピリジン錯体塩などのコバルトピリジン錯体塩；塩化コバルトリフェニルホスフィン錯体塩などのコバルトホスフィン錯体塩；コバルトジメチルグリオキシム錯体塩などのコバルトオキシム錯体塩；ニッケルジメチルグリオキシム錯体塩などのニッケルオキシム錯体塩；などが挙げられる。これらの中でも、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、酪酸コバルト、ヘキサン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ラウリル酸コバルト、ステアリン酸コバルト、イソステアリン酸コバルト、アセチルアセトコバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルト、ヘキサン酸ニッケル、オクテン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、安息香酸ニッケルなどが好ましく、ヘキサン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルトなどが特に好ましい。

【0019】これらの遷移金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。遷移金属化合物の使用量は、要求される分子量、使用される分子量調節剤の種類及び量などによって適宜選択されるが、1、3-ブタジエン1モル当たり通常0.001~1ミリモル、好ましくは0.005~0.5ミリモル、より好ましくは0.01~0.1ミリモルの範囲である。

【0020】水は、触媒活性を安定的に向上させるとともに、生成ポリマーの分子量分布および分岐度を調整する上で重要になる。水の使用量は、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で0.1以上で、好ましくは0.2~0.8、さらに好ましくは0.3~0.6範囲である。水の使用量が過度に少ない場合は、得られるシス-1,4-ポリブタジエンの分岐度が大きく且つ分子量分布も広く好ましくない。一方、水の量が過度に多いと、重合物がゲル化する場合があり好ましくない。水は、通常、重合溶媒あるいは1,3-ブタジエン

の重合溶液にハロゲン含有有機アルミニウム化合物を添加する前にこれらの媒体に添加分散される。

【0021】重合溶媒としての不活性有機溶媒は、シス-1, 4-ポリブタジエンゴムを溶解し、前記の重合触媒の活性に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブテン-1等の脂肪族不飽和炭化水素類などが挙げられる。

【0022】これらの不活性有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用される。溶媒の使用量は、単量体濃度が通常5~50重量%、好ましくは10~35重量%の範囲なるように調整される。

【0023】使用される分子量調節剤は、シス-1, 4-ポリブタジエンゴムの重合反応で一般に使用されるものが用いられ、通常、分子内に炭素-炭素不飽和結合を1個、あるいは共役しない2個以上の炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和炭化水素化合物が用いられる。不飽和炭化水素化合物の炭素数は、特に限定はないが、通常2~30、好ましくは2~20、好ましくは3~15である。

【0024】好ましい分子量調節剤としては、例えば、 α -オレフィン化合物、内部オレフィン化合物、末端アセチレン化合物、内部アセチレン化合物、アレン化合物、非共役ジエン化合物などが挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィン化合物、アレン化合物、非共役ジエン化合物などが好ましく、アレン化合物、環状の非共役ジエン化合物がより好ましく、アレン化合物が特に好ましい。

【0025】具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどの α -オレフィン；アセチレン、プロピレン、1-ブチンなどの末端アセチレン化合物；2-ブチン、2-ペンチン、2-ヘキシン、3-ヘキシンなどの内部アセチレン化合物；プロパジエン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエンなどのアレン化合物；1, 4-ペンタジエン、1, 5-ペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンなどの非共役ジエン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、プロパジエン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンなどが好ましく、プロパジエン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどが特に好ましい。

【0026】これらの分子量調節剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができ

る。分子量調節剤の使用量は、特に生成ポリマーの分岐度にも影響し、1, 3-ブタジエン1モル当り、1~30ミリモル、好ましくは1.5~20ミリモル、より好ましくは2~10ミリモルの範囲である。分子量調節剤の使用量が過度に少ないと、ポリマー分岐度が十分に小さくならず、ロール巻き付き性や発熱性等の加硫物性が劣り、逆に、過度に多いと重合体の分子量の調整が困難で十分な分子量を持つ重合体を得難くなり、いずれも好ましくない。

10 【0027】使用されるオルトエステルは、カルボン酸類のカルボキシル基がトリアルキルオキシ基に変わったトリエステル体であれば特に限定はないが、通常モノカルボン酸のトリアルキルエステル体が用いられる。モノカルボン酸の炭素数は、特に限定はないが、通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6の範囲である。トリアルキルオキシ基のアルキルの炭素数は、それぞれ異なっても同じでもよく、特に限定はないが、通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6の範囲である。

20 【0028】好ましいオルトエステルとしては、例えば、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリヘキシルなどのオルト蟻酸エステル類；オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリヘキシルなどのオルト酢酸エステル類；オルトプロピオン酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリエチルなどのオルトプロピオン酸エステル類；オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチルなどのオルト酪酸エステル類；オルトオクタン酸トリメチル、オルトオクタン酸トリエチルなどのオルトオクタン酸エステル類；オルトステアリン酸トリメチル、オルトステアリン酸トリエチルなどのオルトステアリン酸エステル類などが挙げられる。これらの中でも、オルト蟻酸エステル類、オルト酢酸エステルなどが好ましく、オルト蟻酸エステル類が特に好ましい。

30 【0029】これらのオルトエステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。オルトエステルの使用量は、1, 3-ブタジエン1モル当り0.005~0.5ミリモル、好ましくは0.01~0.1ミリモル、より好ましくは0.01~0.05ミリモルの範囲である。オルトエステルの使用量が過度に少ないと生成ポリマーの分岐度及び分子量分布を小さくすることができず、また生成ポリマーがゲル化し易くなる等の欠点を有し、逆に、過度に多いと重合活性が低下し生産性に劣り、いずれも好ましくない。

40 【0030】本発明のシス-1, 4-ポリブタジエンゴムの特徴である狭い分子量分布および小さい分岐度は、反応の水分量、分子量調節剤量およびオルトエステル量を制御することによって達成される。即ち、触媒中の水分量を高めるだけでは、分子量分布および分岐度を小さくするために限度があり、また重合中にゲルを発生する

等の問題が生じる。一方、分子量分布および分岐度を小さくするのに効果的な方法はオルトエステルを添加量を多くすることであるが、しかし、オルトエステル単独では、過度に使用量が多くなると充分な重合活性が得れない等の問題が生じる。また分子量調節剤は、ポリマーの分岐度を小さくする。活性の度合は、分子量調節剤の種類によって異なるが、好ましくは非共役ジエン系の分子量調節剤を使用する場合、さらに好ましくはアレン化合物を使用する場合に大きい。

【0031】重合反応は、回分式、連続式のいずれでもよく、重合温度が通常 0~100℃、好ましくは 10~60℃の範囲で、重合圧力が通常 0~5 気圧（ゲージ圧）の範囲で行なわれる。反応終了後、反応混合物にアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで常法に従って生成ポリマーを分離、洗浄、乾燥して目的のポリブタジエンを得ることが出来る。

【0032】ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、前記スー 1、4-ポリブタジエンゴムを使用して、通常ゴム工業で使用されるゴム配合剤と混合して使用される。ゴム成分としては、該スー 1、4-ポリブタジエンゴム単独、あるいは該スー 1、4-ポリブタジエンゴムと他のジエン系ゴムを併用して用いられ、ゴム成分中の該スー 1、4-ポリブタジエンゴムの割合は、全ゴム成分の少なくとも 10 重量%以上、好ましくは 20 重量%以上、さらに好ましくは 30 重量%以上である。過度に本発明のスー 1、4-ポリブタジエンゴムの使用割合が小さいと本発明の効果は充分に発揮されず好ましくない。

【0033】併用する他のジエン系ゴムとしては、例えば天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、溶液重合ランダム SBR（結合スチレン 5~50 重量%、ブタジエン単位部分の 1、2-結合量 10~80%）、高トランス SBR（ブタジエン単位部分の 1、4-トランス結合量 70~95%）、低シスポリブタジエンゴム（BR）、高トランス BR（ブタジエン単位部分の 1、4-トランス結合量 70~95%）、スチレン-イソプレン共重合ゴム（SIR）、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、溶液重合ランダムスチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム（SIBR）、乳化重合 SIBR、乳化重合スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、高ビニル SBR-低ビニル SBR ブロック共重合体、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体などのブロック共重合体等が挙げられ、要求特性に応じて適宜選択できる。好ましくは NR、IR、SBR、SIBR などであり、加工性の点からは、特に NR、IR などが好ましい。これらのジエン系ゴムは、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を併用して用い

ることができる。

【0034】スー 1、4-ポリブタジエンゴムと他のジエン系ゴムの特に好ましい組成は、該スー 1、4-ポリブタジエンゴム/天然ゴムあるいは合成イソプレンゴム（重量組成比は 10/90~90/10、好ましくは 20/80~70/30）および該スー 1、4-ポリブタジエンゴム/天然ゴムあるいは合成イソプレンゴム/スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（重量組成比 80~20/10~70/10~70）などである。

【0035】ゴム配合剤としては、例えば、補強剤、伸展油、加硫剤などが挙げられる。補強剤としては、各種グレードのカーボンブラック（SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEF など）、シリカなどが挙げられ、使用用途に応じ適宜選択される。補強剤の使用量は、原料ゴム 100 重量部あたり通常 20~150 重量部、好ましくは 30~120 重量部、さらに好ましくは 40~100 重量部である。補強剤が過度に少ないと、補強効果が少なく引張強度、耐摩耗性等が低下し、また過度に多いと反発弾性、発熱性が低下し好ましくない。

【0036】伸展油としては、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系などの伸展油が用途に応じて選択される。伸展油の使用量は、原料ゴム 100 重量部あたり通常 1~150 重量部、好ましくは 2~100 重量部、更に好ましくは 3~60 重量部の範囲である。伸展油の使用量が過度に少ないと補強剤の分散効果が充分でなく、過度に多いと引張強度、耐摩耗性等が悪化し好ましくない。

【0037】加硫剤としては、硫黄を主とするものであり、他にパーオキサイド類や硫黄供与物質も使用できる。加硫剤は、原料ゴム 100 重量部あたり通常 0.05~5 重量部の範囲で用いられるが、加硫剤が硫黄の場合はゴム 100 重量部あたり 1~3 重量部の範囲が好ましい。

【0038】本発明のゴム組成物は、更に必要に応じて各種のゴム配合薬品を用いることができる。これらのゴム配合薬品としては、ステアリン酸、亜鉛華などの加硫助剤、スルフェンアミド系、チウラム系、ゲアニジン系などの各種系統の加硫促進剤、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤、アミン系やフェノール系の老化防止剤、オゾン劣化防止剤、加工助剤、粘着付与剤、ワックス等の各種配合剤があり、本発明のゴム組成物の用途に応じて原料ゴム 100 重量部あたり 0.05~10 重量部の範囲で使用される。

【0039】本発明のゴム組成物は、上記各成分を公知のゴム用混練機械、例えばロール、バンバリーミキサー等によって配合混合され製造される。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例

中の部及び％は特に断りのない限り重量基準である。また、実施例中の各種測定は、下記の方法に従った。

【0041】重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、東ソー株式会社製HLC-8020のゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、カラム；GMH-XL(東ソー株式会社製)2本並列、カラム温度；40℃、溶離液；テトラヒドロフラン、溶離液流量；1.0ml/min、サンプル濃度8mg/20ml(テトラヒドロフラン)の測定条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。シス1,4-結合量は日本分光株式会社製IR-700の赤外分光光度計を用い、赤外線吸収スペクトル測定を行い、モレロ法により算出した。ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100℃)は、JISK 6301に従い、島津製作所製、SMV-201型ムーニーマシンを用い、L型ローターを用いて100℃にて1分予熱後、4分経過後の値を測定した。溶液粘度(SV)は、5%スチレン溶液とし、30℃でオストワルド粘度計を用いて測定した。分岐度は、上記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにワイアットテクノロジー社製の多角度レーザー光散乱検出器(DAWN F型)を組み合わせ、サンプル濃度を14mg/20ml(テトラヒドロフラン)とする以外は上記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定条件で絶対分子量(Mi)と平均二乗回転半径(Ri)を測定し、前記計算式に従いZ平均の値を算出し、Z平均平均二乗回転半径/Z平均分子量(Rz/Mz)を求めた。

【0042】製造例1

攪拌機、冷却用ジャケット及び還流冷却器の付いた容器250リットルのステンレス製重合反応容器を2基直列に継ぎ、以下のようにして連続重合を行った。ベンゼン/2-ブテン/1,3-ブタジエン(10/70/20重量%)の混合溶液を毎時70kgで配管中に流す中に、1,2-ブタジエンを毎時601ミリモル、オルト蟻酸トリメチルを毎時6.1ミリモル、水を毎時107ミリモル添加した。この混合液に更にジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時243ミリモル(ベンゼン溶液として)添加しながら重合反応容器に導入した。別の配管からコバルトオクトエートを毎時9.6ミリモル添加し、20℃、滞留時間2時間で120時間の連続重合を行った。2基目の反応容器から生成したシス-1,4-ポリブタジエンの溶液を連続して抜き出し、メタノールを加えて重合反応を停止した。生成重合体に対して0.5重量%の4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを添加後、スチームストリッピングによりシス-1,4-ポリブタジエンゴムを凝固回収した。80℃で1時間熱風乾燥し、ポリマー1とした。ポリマー1の特性値を表1に示した。

【0043】製造例2～6

表1記載の反応条件に従い、製造例1に準じポリマー2～6を製造した。それらポリマーの特性値を表1に示した。

【0044】

【表1】

13

14

	実 施 例			比 較 例		
ポリマーNo.	1	2	3	4	5	6
重合条件						
(a)1,3-ブタジエン (mol/h)	259	259	259	259	259	259
(b)オクテン酸コハート (mmol/h)	9.8	9.8	10.9	9.7	14.5	10.2
(c)DEAC(*) (mmol/h)	243	243	243	227	225	220
(e)水 (mmol/h)	107	110	99	11	105	88
(f)オクト酸トリメチル (mmol/h)	6.1	6.1	5.8	5.8	0.3	5.9
(g)1,2-ブタジエン (mmol/h)	601	553	788	794	700	141
(e)/(c)	0.44	0.45	0.41	0.05	0.47	0.30
(f)/(a) ($\times 10^3$)	0.024	0.024	0.022	0.022	0.001	0.023
(g)/(a) ($\times 10^3$)	2.32	2.13	3.04	2.95	2.70	0.54
ポリマー特性						
スー1,4-結合量 (%)	96.7	96.5	96.8	95.2	96.0	95.5
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100℃)	35	42	33	42	41	55
溶液粘度 (cSt)	120	140	80	75	130	98
Mw $\times 10^{-4}$	44	50	42	45	51	58
Mw/Mn	2.2	2.3	2.0	2.7	2.8	2.8
Rz/Mz $\times 10^{12}$ (mmol/kg)	75	67	80	48	40	45

(*)ジエチルアルミニウムクロライド

【0045】表1から、本実施例の重合条件で行うとMw/Mnが2.5以下で且つRz/Mzが $60 \times 10^{-12} \text{ mmol} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上である重合体を得られることが判る。一方、水量が少ないと分子量分布が広がってしまうこと（比較例4）、オクト酸トリメチル量が少ないと分子量分布が広がり且つRz/Mz比が小さくなること（比較例5）、そして1,2-ブタジエン量が少ないとRz/Mz比が小さくなってしまうこと（比較例6）が判る。また、溶液粘度（SV）/ムーニー粘度（ML）比とRz/Mz比の関係を比べると、SV/MLはポリマー1（120/35=3.57）の方がポリマー3（80/33=2.42）より大きい、Rz/Mzはポリマー3の方が大きく、関係は逆転していることが判る。またポリマー5は、大きなSV/ML比（130/41=3.17）を有するが、Rz/Mzは小さい。

【0046】製造例7
分子量調節剤として1,2-ブタジエンの代わりに1,5-シクロオクタジエンを用い、添加量を3倍の毎時1800ミリモルとする以外は製造例1と同様に行いポリマー7を得た。ポリマー7のポリマー特性値は、スー1,4-結合量；96.8%、ムーニー粘度（ML₁₊₄,

100℃）；38、溶液粘度；113、Mw； 48×10^4 、Mw/Mn；2.3、Rz/Mz； $63 \times 10^{-12} \text{ mmol} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。

【0047】試験例1

原料ゴムとして製造例1～6で製造したスー1,4-ポリブタジエンゴムを用い、以下に示す配合処方の硫黄と加硫促進剤以外の配合剤とを250mlのバンバリーミキサー中で混合し、得られた混合物と硫黄及び加硫促進剤とをロールで混合して配合ゴム組成物を調製した。得られた各配合ゴム組成物を160℃で15分間プレス加硫して、評価用の試験片を作製した。

【0048】

配合処方	(部)
ポリマー1～6	100
ステアリン酸	2
亜鉛華1号	3
HAFカーボン	50
アロマオイル	5
酸化防止剤(1)	1
硫黄	1.5
加硫促進剤(2)	1.1

(1)N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

(2) N-シクロヘキシル-2-エチルチオフェニルスルフェンアミド

【0049】引張強度は、JIS K 6301に従い行なった。反発弾性はJIS K 6301に準じてリュブケ式反発弾性試験機を用いて60℃で測定した。発熱特性(HBU)は、ASTM D 623に従い、グッドリッチフレクソメーターを用い、歪み0.175インチ、荷重25ポンドの条件で、100℃、25分で測定した。HBUは連続して歪みを与えた時に加硫物が発熱する温度で、この値が小さい程優れている。耐摩耗性はASTM D 2228に従い、ピコ摩耗試験機を用いて測定した。これらの特性は、ポリマー4の重合体を100とする指数で表示した。また、押し出し加工性は、A *

*STM D 2230に従ってガーベダイを用い、ダイ、ヘッドを100℃として行い、回転数は配合条件によって変えて行なった。押し出し長さは一定時間に出て来る配合物の長さを、ダイスウェルは配合物の断面積が元のダイの断面積よりどの程度膨張したかを示す。押し出し長さは大きい値が、ダイスウェルは小さい値が優れている。ロールの巻き付き性は、ロールにきれいに巻き付く場合を○、ほぼきれいに巻き付いている場合を△、巻き付くが浮き上がる頻度が多い場合を△、殆ど巻き付かない場合を×で示した。以上の評価結果を表2に示した。

【0050】

【表2】

ポリマーNo.	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	4	5	6
<u>配合ゴム特性</u>						
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100℃)	76	82	74	76	84	91
ロール巻き付き性	○	○	○	△	×	×
押出長さ(*) (cm/分)	48.0	44.2	49.5	41.2	40.3	40.0
ダイスウェル(*) (%)	86	89	83	103	105	106
<u>加硫ゴム特性</u>						
引張強さ (kgf/cm ²)	206	195	195	194	177	190
60℃反発弾性率 (%)	71	71	70	66	67	66
HBU (℃)	18.0	18.0	18.0	20.0	20.0	21.0
ピコ摩耗指数	104	104	103	100	99	97

(*)回転数：30rpmで実施した。

【0051】表2より、本発明例は、ロール巻き付き性、押し出し長さおよびダイスウェルに対する加工性が改善され、更に強度特性、反発弾性、発熱性および耐摩耗性の全ての加硫ゴム特性が改善されていることが判る。

【0052】試験例2

原料ゴムとして、ポリマー1と天然ゴムを表3記載の割合でブレンドしたものを用いる以外は、試験例1と同様に行い、配合ゴム特性および加硫ゴム特性を評価した。結果を表3に示した。

【0053】

【表3】

17

18

	参考例	実 施 例		比較例
ポリマー 1 の配合量 (部)	100	60	40	0
天然ゴムの配合量 (部)	0	40	60	100
<u>配合ゴム特性</u>				
ムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 100℃)	76	61	59	58
ロール巻き付き性	○	◎	◎	◎
押出長さ(*) (cm/分)	48.0	57.1	59.6	60.2
ダイスウェル(*) (%)	86	49	46	44
<u>加硫ゴム特性</u>				
引張強さ (kgf/cm ²)	206	239	250	280
60℃反発弾性率 (%)	71	69	67	61
HBU (℃)	18.0	16.0	16.0	15.0
ピコ摩耗指数	110	108	105	100

(*)回転数：30rpmで実施した。

【0054】表3より、ポリマー1に天然ゴムを配合すると、反発弾性および耐摩耗性が殆ど損なわれずにロール巻き付き性、押し出し長さおよびダイスウェルに対する加工性が格段に改善され、更に発熱性も格段に改善されることが判る。また、本発明例は、ポリマー1および天然ゴムの単独使用よりも加工性、強度特性、反発弾性、発熱性および耐摩耗性のバランスに優れていることが判る。

【0055】試験例3

本発明のシスー1、4-ポリブタジエンゴムと天然ゴムの併用系を下記配合処方に変えて、それ以外は試験例2と同様に行い、配合ゴム特性および加硫ゴム物性を評価した。結果を表4に示した。

【0056】

配合処方 (部)

天然ゴム	40
ポリマー1～6	60
ステアリン酸	2
亜鉛華1号	3
FEFカーボン	50
アロマオイル	10
酸化防止剤(1)	1
硫黄	1.5
加硫促進剤(2)	0.8

(1)N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

(2)N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール・スルフェンアミド

【0057】

【表4】

19

20

	実 施 例			比 較 例		
ポリマーNo.	1	2	3	4	5	6
<u>配合ゴム特性</u>						
ムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 100℃)	52	53	52	48	52	55
ロール巻付き性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
押出長さ(*) (cm/分)	100.0	96.3	100.3	89.7	88.3	85.8
ダイスウェル(*) (%)	43	48	42	57	60	62
<u>加硫ゴム特性</u>						
引張強さ (kgf/cm ²)	202	203	202	190	191	190
60℃反発弾性率 (%)	76	76	76	72	73	72
HBU (℃)	14.0	14.0	14.0	17.0	16.0	18.0
ビコ摩耗指数	104	105	104	100	99	96

(*)回転数: 50rpmで実施した。

【0058】試験例 4

下記配合処方に変える以外は試験例 3 と同様に行い、配合ゴム特性および加硫ゴム物性を評価した。結果を表 5 に示した。

【0059】

配合処方	(部)
天然ゴム	70
ポリマー 1 ~ 6	30
ステアリン酸	2
亜鉛華 1 号	3

ISAFカーボン 50

アロマオイル 10

酸化防止剤(1) 1

硫黄 1.5

加硫促進剤(2) 1.1

(1) N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

(2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド

【0060】

30 【表 5】

	実 施 例			比 較 例		
ポリマーNo.	1	2	3	4	5	6
<u>配合ゴム特性</u>						
ムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 100℃)	64	65	64	64	67	65
ロール巻付き性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
押出長さ(*) (cm/分)	58.6	57.0	59.0	56.2	52.0	50.2
ダイスウェル(*) (%)	48	49	47	52	57	59
<u>加硫ゴム特性</u>						
引張強さ (kgf/cm ²)	298	297	295	284	285	280
60℃反発弾性率 (%)	63	63	63	61	62	60
HBU (℃)	18.0	18.0	18.0	20.0	19.0	21.0
ビコ摩耗指数	103	103	102	100	99	96

(*)回転数：30rpmで実施した。

【0061】本発明の実施態様を以下に示す。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)が10万～100万で、該重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.5以下、且つZ平均平均二乗回転半径(Rz)とZ平均絶対分子量(Mz)の比(Rz/Mz)が $50 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上である

スー1, 4-ポリブタジエンゴム。

(2) スー1, 4-ポリブタジエンゴムのスー1, 4-含有量が60重量%以上である(1)記載のスー1, 4-ポリブタジエンゴム。

(3) 重量平均分子量(Mw)のより好ましい範囲が20万～80万である(1)または(2)記載のスー1, 4-ポリブタジエンゴム。

(4) 分子量分布(Mw/Mn)のより好ましい範囲が1.5～2.4である(1)～(3)のいずれかに記載のスー1, 4-ポリブタジエンゴム。

(5) 分岐度(Rz/Mz)のより好ましい範囲が $55 \times 10^{-12} \sim 200 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ である(1)～(4)のいずれかに記載のスー1, 4-ポリブタジエンゴム。

【0062】(6) 不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水からなる触媒を用いて、分子量調節剤およびオルトエステルの存在下に1, 3-ブタジエンを重合するに際し、水をハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で0.1以上、1, 3-ブタジエン1モル当り分子量調節剤を1～30ミリモル、オルトエステルを0.005～

0.5ミリモルの範囲で使用することを特徴とするスー1, 4-ポリブタジエンゴムの製造方法。

(7) ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の使用量が、1, 3-ブタジエン1モル当り0.01～10ミリモルである(6)記載の製造方法。

(8) ハロゲン含有有機アルミニウム化合物が、ジアルキルアルミニウムハライド化合物およびアルキルアルミニウムジハライド化合物から選ばれる少なくとも1種である(6)または(7)記載の製造方法。

(9) 遷移金属化合物の使用量が、1, 3-ブタジエン1モル当り0.001～1ミリモルである(6)～(8)のいずれかに記載の製造方法。

(10) 遷移金属化合物が、遷移金属の塩化合物である(6)～(9)のいずれかに記載の製造方法。

【0063】(11) 塩化合物が、有機酸塩または有機錯体塩である(10)記載の製造方法。

(12) 有機酸塩または有機錯体塩の炭素数が、1～30である(11)記載の製造方法。

(13) 有機酸塩が、モノカルボン酸塩である(11)または(12)記載の製造方法。

(14) 有機錯体塩が、β-ジケトン錯体塩、ピリジン錯体塩、ホスフィン錯体塩またはオキシム錯体塩である(11)記載の製造方法。

(15) 遷移金属が、鉄、コバルトまたはニッケルである(6)～(14)のいずれかに記載の製造方法。

【0064】(16) 遷移金属化合物が、鉄有機酸塩、コバルト有機酸塩、ニッケル有機酸塩、コバルトβ-ジケトン錯体塩、ニッケルβ-ジケトン錯体塩、コバルト

ピリジン錯体塩、コバルトホスフィン錯体塩およびニッケルオキシム錯体塩の中から選ばれる少なくとも１種である（６）～（１５）のいずれかに記載の製造方法。

（１７）不活性有機溶媒が、芳香族炭化水素類、脂環式炭化水素類、脂肪族炭化水素類および脂肪族不飽和炭化水素類から選ばれる少なくとも１種である（６）～（１６）のいずれかに記載の製造方法。

（１８）水は、重合溶液にハロゲン含有有機アルミニウム化合物を添加する前に添加分散する（６）～（１７）のいずれかに記載の製造方法。

（１９）分子量調節剤が、 α -オレフィン、内部オレフィン、末端アセチレン化合物、内部アセチレン化合物、アレン化合物、非共役ジエン類である（６）～（１８）のいずれかに記載の製造方法。

（２０）オルトエステルが、モノカルボン酸のトリアルキルエステル体である（６）～（１９）のいずれかに記載の製造方法。

【００６５】（２１）モノカルボン酸トリアルキルエステルが、オルト蟻酸エステル類、オルト酢酸エステル類、オルトプロピオン酸エステル類およびオルト酪酸エ

ステル類から選ばれる少なくとも１種である（２０）記載の製造方法。

（２２）ゴム成分として（１）～（５）のいずれかに記載のシスー１，４ーポリブタジエンゴムを少なくとも１０重量％含有してなるゴム組成物。

（２３）さらに補強剤を含んでなる（２２）記載のゴム組成物。

（２４）補強剤の配合量が、ゴム成分１００重量部に対して２０～１５０重量部である（２３）記載のゴム組成物。

（２５）補強剤が、カーボンブラックまたはシリカである（２３）あるいは（２４）記載のゴム組成物。

【００６６】（２６）さらに伸展油を含んでなる（２２）～（２５）のいずれかに記載のゴム組成物。

（２７）伸展油の配合量が、ゴム成分１００重量部に対して１～１５０重量部である（２６）記載のゴム組成物。

【００６７】

【発明の効果】本発明を実施することにより得られるシスー１，４ーポリブタジエンゴム及びそれを含有するゴム組成物は、加工性、耐摩耗性、反発弾性、発熱性および強度特性などに優れた特性を示すので、その特性を活かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位への利用、あるいはホース、窓枠、ベルト、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂等の樹脂強化ゴムとして利用が可能になる。特に、本発明のゴム組成物は上記特性を活かして、特に低燃費タイヤのタイヤトレッド、サイドウォールなどに優れるが、その他にもオールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、トラック・バス用タイヤ、スタッドレスタイヤ等のタイヤトレッド、サイドウォール、アンダートレッド、カーカス、ビード部等に使用することができる。